

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-242107

(43)Date of publication of application : 11.09.1998

(51)Int.Cl. H01L 21/304

(21)Application number : 10-015406

(71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH CORP

<IBM>

SIEMENS AG

(22)Date of filing : 28.01.1998

(72)Inventor : COHEN SUSAN

COOPER EMMANUEL I

PENNER KLAUS

RATH DAVID L

SRIVASTAVA KAMALESH K

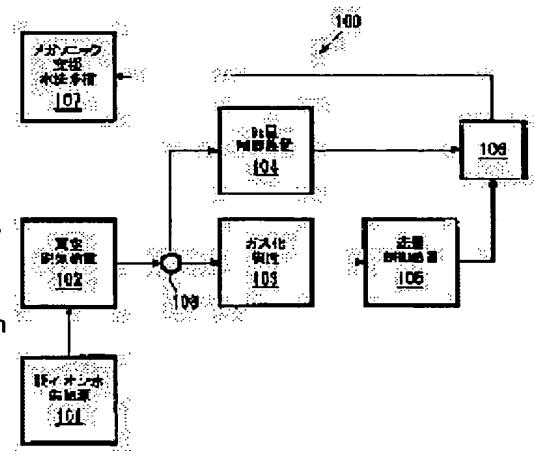
(30)Priority

Priority number : 97 801685 Priority date : 18.02.1997 Priority country : US

(54) IMPROVED METHOD OF CLEANING MICROELECTRONICS CIRCUIT BOARD**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To control the effectiveness of a magnetic aided cleaning for a microelectronics circuit device by establishing the gas concn. level in a cleaning soln. so that the soln. is partly saturated with a gas at a given process temp.

SOLUTION: A deionized water source 101 feeds a water to a vacuum degassed unit 102 to remove a gas dissolved in the fed water. The degassed water is fed to a gasifier 103 to hold the total gas concn. near or lower than the saturation level of a cleaning soln. at a process temp., using flow rate controllers 104, 105 or one control mixing valve 106 or another blend measuring valve. The partial saturation level of the gas attained in the soln. is pref. approximately 60–98% of the perfect saturation at a given temp. and pressure. A nonreactive gas having a higher solubility in the soln. is used to obtain a high wafer cleaning effect.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 16.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3117427
[Date of registration] 06.10.2000
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-242107

(43) 公開日 平成10年(1998)9月11日

(51) Int.Cl.⁶
H 01 L 21/304

識別記号
3 4 1

F I
H 01 L 21/304

3 4 1 T
3 4 1 S

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全7頁)

(21) 出願番号 特願平10-15406

(22) 出願日 平成10年(1998)1月28日

(31) 優先権主張番号 08/801685

(32) 優先日 1997年2月18日

(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション
INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION
アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州
アーモンク(番地なし)

(71) 出願人 593062337

シーメンス・アクチエンゲゼルシャフト
ドイツミュンヘン80333、ヴィッテルス
バッハーブラツツ2

(74) 代理人 弁理士 坂口 博(外1名)

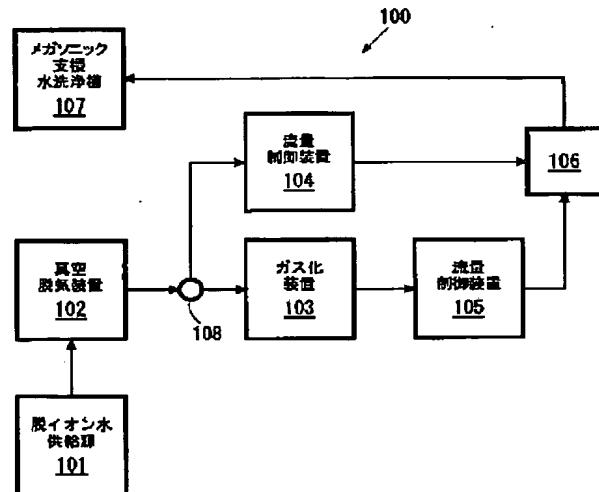
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超小型電子回路基板の改良された洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 低いメガソニック出力レベル、低い温度および非常に低い化学薬品濃度での超小型電子回路デバイスの効率的な洗浄方法を提供する。

【解決手段】 この方法は、プロセス温度において溶液がガスで部分飽和されるような洗浄溶液中のガス濃度レベルを確保することによって、超小型電子回路デバイスのメガソニック支援洗浄の有効性を制御する。ガス濃度は全プラント・レベルで、あるいは好ましくは使用地点で制御することができる。後者の場合、一方は真空脱気水、他方はガス飽和水という2つの水供給入力が提供される。その場合、所望のガス濃度のプロセス水は2つの供給源からの水を適切な比率で混合することによって得られ、その結果得られる混合物がウェハ洗浄槽に供給される。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】ガスを含む洗浄溶液を提供するステップと、

プロセス温度で前記洗浄溶液中で基板を洗浄するステップとを含み、前記洗浄溶液が前記ガスで部分的に飽和されていることを特徴とする、超小型電子回路デバイスのメガソニック支援洗浄の有効性を制御する方法。

【請求項2】前記部分飽和が飽和の60%~98%の範囲であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】前記洗浄溶液が水を含み、前記洗浄溶液中のガス濃度がウエハ洗浄に先立って前記水中のガス濃度を変えることによって制御されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項4】前記ガス濃度の制御が、
水供給源から得られた水を真空脱氣するステップと、
前記部分飽和に影響を与えるようにウエハ洗浄に先立つて適量のガスを前記真空脱氣水に加えるステップとを含むことを特徴とする、請求項3に記載の方法。

【請求項5】前記ガス濃度制御が、ウエハ洗浄に先立つて、第1および第2の水供給入力を提供するステップを含み、前記第1供給入力が真空脱氣水の供給源となり、前記第2の水供給入力が少なくとも部分的にガスで飽和した水の供給源となり、さらに前記プロセス温度において前記洗浄溶液中で使用される前記ガス濃度レベルを有する水を得るのに有効な比率で前記第1と第2の2つの供給入力からの水を混合するステップを含むことを特徴とする、請求項3に記載の方法。

【請求項6】前記第2の供給ユニットから得られた前記ガス飽和水が、前記真空脱氣水のうちの、ガス含有量を増加させるのに有効な再ガス化を受ける部分を含むことを特徴とする、請求項5に記載の方法。

【請求項7】前記洗浄溶液が体積比でそれぞれ10：1：1から1,000：2：1の脱イオンH₂O/H₂O₂/NH₄OHを含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項8】前記洗浄溶液が体積比でそれぞれ10：0：1から1,000：1：1の脱イオンH₂O/H₂O₂/HClを含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項9】前記基板が半導体ウエハを含むことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は一般に半導体ウエハおよび超小型電子回路基板の音波洗浄に関し、より詳細にはメガソニック洗浄の応用分野におけるウエハ洗浄液の制御されたガス化に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体ウエハ表面からの粒子や他の汚染物質の除去は、集積回路（IC）チップ製造における多

2

くの加工ステップの後で不可欠である。通常の洗浄装置では、加工ステップの後で、ホルダによって複数のウエハを槽内に装入し、その槽内に有効な量の脱イオン水と反応性洗浄液を供給してウエハ表面を浸し洗浄することによって半導体ウエハを洗浄する。反応性洗浄液は液体または気体の形で洗浄組成物に導入することができる。洗浄後、ウエハは高速スピニングまたは表面水をイソプロピルアルコールで置換するなどの方法によって乾燥し、次の加工工程まで清浄な環境中で貯蔵する。

【0003】洗浄工程を推進するための各種の技術が周知である。それには、例えば不活性ガス（例えば窒素）を洗浄槽液中に気泡として注入することにより洗浄槽溶液を急速攪拌する、洗浄槽中で磁気攪拌器を用いる、加工液中のウエハに音波エネルギーを当てる、およびこれらの技術の組み合わせが含まれる。

【0004】そのような湿式洗浄プロセスにおいてウエハ表面から粒子を除去する能力は、プロセス温度、ウエハの前処理と疎水性、洗浄溶液の化学組成、音波エネルギー使用する場合の出力強度などの攪拌パラメータのような多くのファクタに依存することが知られている。

【0005】一般的なウエハの湿式洗浄プロセスはいわゆる「RCA洗浄法」である。通常のRCA洗浄法は、水、濃過酸化水素（H₂O₂）および濃水酸化アンモニウム（NH₄OH）の体積比5：1：1の第1洗浄液（SC-1）と、水、濃過酸化水素（H₂O₂）および濃塩酸（HCl）の体積比5：1：1の第2洗浄液（SC-2）を使用する。RCA洗浄工程は、SC-1洗浄、それに続いて水洗、SC洗浄、水洗、最終水洗（通常別のタンクで）および乾燥の各ステップを含む。RCA洗浄

は、メガソニック・トランスデューサが広く使用される以前に導入され、洗浄に高濃度の化学薬品を利用していた。その後、SC-1洗浄時メガソニックを加えることによって、粒子の除去が、より低い化学薬品濃度、およびやはり腐蝕されるシリコンの名目量を減らすことになるより低い温度でも実施できることが判明した。したがって、より安価でより優れた性能の洗浄法である。さらに過酸化水素などある種の化学薬品は脱イオン水よりも本来的に汚染されやすい傾向があり、これが、業界をしてウエハ洗浄浴内の化学濃度を薄くすることに目を向けさせる動機になった。アンモニアなどの反応性気体を洗浄溶液中に直接注入し、薄いSC-1洗浄溶液を調製することが、希薄な超洗浄浴を作る方法として提案された。しかし、反応性ガスの注入はシリコン工業、特に濃い化学薬品浴の作成においては一般的に行われていない。

【0006】洗浄溶液の主成分である水は洗浄剤の媒質として働く。過酸化水素は、フォトレジストの不完全な除去と空気中の物質および物理的取り扱いのためにウエハ表面に残存する有機汚染物質をすべて酸化する働きをする。アンモニアはカドミウム、コバルト、銅、水銀、

ニッケル、銀などの重金属をこれらの金属とアミノ錯体を形成することによって除去するのに有効である。H C 1はアンモニア、マグネシウム、鉄、アルカリ金属のイオンを除去し、溶液からの置換再めつきを防止するのに有効である。

【0007】RCA洗浄はまた、通常音波エネルギーと不活性（非反応性）気泡注入技術を使用する急速攪拌の条件下で行われる。例えば、超音波トランスデューサを洗浄槽の硬壁の外側に取り付け、音波エネルギーを壁とRCA洗浄溶液を通してウエハに送る。音波エネルギーには様々な作用があるが、とりわけ洗浄溶液中の気泡形成を促進する。一方、窒素ガスは、RCA洗浄プロセスで見られる条件下で不活性（非反応性）ガスとして外部の供給源から供給され、洗浄槽内に含まれるエッチャントを通してバブルされ、別の形の攪拌を行う。本願では、「不活性」ガスとは、洗浄条件下で洗浄されるウエハ材料と反応しないガスを意味する。同じガスが、特定の材料と洗浄条件に応じて反応性とも不活性とも分類されることがある。

【0008】本発明以前は、ウエハの湿式洗浄プロセスに対するガスの効果は僅かしか理解されていなかった。

【0009】通常、RCAプロセス洗浄浴中に溶解するガスは数種類ある。例えばSC-1浴は、分解した過酸化水素からの酸素または脱イオン（D I）水中の他のガスを溶解する。希釈SC-1浴中では、脱イオン水のガス含有量が浴中の全ガス濃度の大きな部分を占める。浴液中に溶解しているそれぞれのガスの量を合計すると、浴液中に溶解しているそれぞれのガスの量によって決まるガスの全飽和度となる。例えば、水が空気と平衡であり、空気が7.9%の窒素と21%の酸素だけから構成されている場合、水中の全ガス飽和度は100%で、酸素飽和度は21%，窒素は79%である。酸素は水中で窒素の約2倍も溶解するので、溶解窒素のモル濃度が酸素の僅か約2倍にしかならない。温度と圧力も浴液中に溶解し得るガスの量に影響する。高温または低圧になると、溶解し得るガスの量が減り、したがって、ガスが飽和した水を加熱すると溶解しているガスの一部が気泡となつて逐い出される。

【0010】2つの実験上の観察で、ウエハ洗浄溶液中のガスをあまり多くすることによって危険が生じる可能性が指摘されている。まず第一に、熱い脱イオン水（温度による飽和のため）中で形成される気泡は、シリコン表面に欠陥を引き起こす傾向がある。第二に、脱イオン水中に酸素が存在すると、末端水素をもつシリコン表面の表面腐蝕とそれに続く粗面化が生じることが観察された。つまり酸素ガスは洗浄される酸化物ウエハ表面に対しては不活性であるが、末端水素をもつシリコン表面に対しては反応性であることが観察された。いずれにせよ、この2つの問題から、いくつかのウエハ加工工程で、プラント全体（即ち脱イオン水が貯蔵され、扱わ

れ、最終的にウエハ洗浄に使用されるすべての場所）で、または使用場所（即ち、洗浄槽自体中）で脱イオン水に脱気装置を使用することになった。

【0011】しかし、脱イオン水を「脱気」するために使用される方法は選択性がなく、水を脱酸素化するだけでなく、窒素ガス含量を枯渇させる傾向もあるという反対の問題が生じている。このような形で見られる窒素ガスの枯渇は重要である。全ガス含有量が完全飽和の小部分を構成するに過ぎないこの場合、液体は「真空脱気」

10 されていると考えられる。

【0012】しかし、この問題は、過酸化水素とアンモニアの洗浄液濃度が比較的高い上記のRCA洗浄プロセス組成物を使用したとき偶然に回避された。すなわち、過酸化水素が分解して酸素を発生し、またSC-1の場合、水酸化アンモニウム（アンモニアの水溶液）が揮発性でアンモニア・ガス（NH₃）を放出するために、かなりの量のガスが本来的に利用できる。洗浄液の濃度が比較的高くして洗浄中にガスを発生するために、脱気水の使用に伴う上記の欠点は、洗浄組成物の他のガス発生成分からのガスが利用できることによって大きく覆い隠された。

20 【0013】しかし、最近従来の5：1：1のH₂O/H₂O₂/NH₄OH「RCA」洗浄よりもはるかに薄い洗浄組成物の使用に関心が増している。「希薄化学」法は化学的要件と消費量を大幅に削減するという利点をもたらすと同時に、ウエハに対する攻撃性が少ない。しかし、「希薄化学」洗浄は、わずかな欠陥しか除去されず、場合によっては欠陥が増加するために失敗する可能性がある。本発明以前には、希薄ウエハ洗浄化学法に伴うこのような失敗の原因是解決されていなかった。ガス含有量の管理によるプロセスの最適化についての従来の試みは、プロセス液中に溶解しているガスの量および種類の制御に成功していなかった。実際、本発明以前には、酸素含有量の制御だけしか研究されていなかった。

30 【0014】

【発明が解決しようとする課題】従つて本発明の目的は、より低い音波出力レベル、より低い温度、およびはるかに低い化学薬品濃度で超小型電子回路デバイスの効率的洗浄方法を提供することである。

40 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、所与のプロセス温度において洗浄溶液がガスで部分的にのみ飽和されるようにして洗浄溶液中のガス濃度レベルを確立することによって、超小型電子回路デバイスのメガソニック支援洗浄の有効性を制御する方法を提供される。好ましい実施形態では、洗浄溶液のガス濃度レベルは全体として、洗浄溶液の水成分のガス含有量を管理することによって制御される。

50 【0016】1つの実施形態では、プロセス温度において溶液がガスで部分的に飽和されるようにして洗浄溶液

中のガス濃度レベルを提供するステップを含む、超小型電子回路デバイスのメガソニック支援洗浄の有効性を制御する方法が提供される。部分飽和は飽和の約60%から約90%の範囲であることが好ましい。本願では、ガス濃度レベル（即ち、飽和度）は、溶液中に溶解している各種類のガスの、溶液上方の周囲大気が純粋にそのガスである場合の平衡（すなわち飽和ガス）濃度に対する相対濃度の和である。問題のガスは相互作用せず、したがって「飽和」の物理的性質に対するその作用は相加的であると仮定する。この仮定は、理想気体の法則に基づくもので、洗浄ウエハで見られる通常の加工温度および圧力によく当てはまる。

【0017】ガス濃度は、全プラント・レベルでもまた好ましくは使用地点でも制御することができる。後者の場合、2つの水供給入力が提供され、1つは真空脱気水であり、他の1つは元のガス化水供給源または再ガス化水から導かれたガス飽和水である。ウエハ洗浄に使用される所望のガス濃度のプロセス水は、脱気された供給源とガス化された供給源の2つの供給源からの水を適当な割合で混合することによって得られる。

【0018】本発明は、洗浄効率を高めるために、洗浄溶液中で使用される脱イオン水などの洗浄液中のガス濃度制御とともに、非反応性ガスを使用する。

【0019】本発明は、より低いレベルのメガソニック出力、温度および化学薬品濃度で効率的なウエハ洗浄を達成することを可能にし、それによってウエハの損傷の可能性を最小限に抑えながら、プロセスを経済的に有利にする。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明は、非反応性ガスを使用してウエハ洗浄溶液の制御されたガス化を提供することに基づく。本発明者らは、半導体ウエハ上で行われるメガソニック湿式洗浄操作における失敗の原因が洗浄溶液を作る際に真空脱気水を使用することに関連することを発見した。さらに、本発明者らは洗浄組成物の水成分中に溶解しているガスが過剰である場合のみならず、過小の場合も有害であることを発見した。「希薄化学」法の場合、水の真空脱気は、洗浄反応中にガスを放出するいづれかの洗浄液成分から利用できるガスの量が非常に低いために失敗に終わると本発明者らは考える。重要な派生的結果として、異なるガスは異なる溶解度をもち、それは異なる温度依存性を持つというだけでも、水に含まれているガスの特定が重要になる。加えて、溶解ガスの選択は洗浄に他の形でも影響を及ぼす可能性がある。

【0021】高いウエハ洗浄効果を得るために、全ガス濃度をプロセス温度における洗浄溶液の飽和レベルに近くあるいはさらに低く保ち、かつ洗浄溶液中で比較的高い溶解度を有する非反応性ガスを使用することによって達成できることが判明した。洗浄溶液中で達成されるガスの部分飽和レベルは、所与の温度と圧力の条件下で完全

（100%）飽和の約60%から98%の範囲にあることが好ましい。この方法の主な利点は、より低いメガソニック出力レベル、低い温度、およびより低い化学薬品濃度で効率的な洗浄を達成でき、したがってプロセスをより経済的にしながら、ウエハの損傷を最小限に抑えることにある。

【0022】図は、本発明によるウエハ洗浄溶液の制御されたガス化技術を適用できるメガソニックウエハ洗浄システムのブロック図である。脱イオン水源101はウエハ洗浄溶液用の水供給源を示す。水供給源は脱気していない。水源101から引かれた水は真空脱気装置102に導かれる。真空脱気装置は、膜装置あるいはタワー真空チャンバのいずれでもよく、どちらも流入水源中に溶解しているガスを除去するように設計されている。脱気した水は次いでガス化装置103に導かれる。ガス化装置103は通常は、膜装置であり、その内で所望の溶解ガス（例えば窒素）が水中に再投入され溶解ガスが飽和に近くなる。流量制御装置104および105または一方制御混合弁106など他の調合計量弁を用いて、脱気水流とガス飽和水流がメガソニック107を備えるウエハ洗浄容器に供給される水の所望の溶解ガス・レベルに相当する比率で再混合される。例えば、真空脱気水のガス含有量が飽和の5%で、ガス化装置103から出てきた再ガス化水のガス濃度が飽和の95%である場合、脱気水と再ガス化水を20%/80%の混合比で混合して得られる混合物は、飽和の77%のガス含有量を有する混合水流を生じるはずである。流量制御装置104が開いているときは、流れのラインの分岐108が脱気水にガス化装置103をバイパスさせる。

【0023】メガソニック出力と「希薄化学」法を用いる試験ウエハからの粒子の除去の効果は、全ガス含有量および供給される脱イオン水中の相対ガス飽和度に強く依存することが判明した。使用の時点で脱イオン水が真空脱気されるとき、粒子除去効率（標準化された試験ウエハからの）は通常の97%から約50%に低下することが判明した。脱気システムの効率は、温度、プロセス時間あるいはメガソニック出力レベルを上げても、正常値に回復しなかった。唯一の有効な矯正手順は、脱気装置を無効にすることであった。明らかに十分な溶解ガス濃度が、効率的なメガソニック支援洗浄に不可欠である。

【0024】シリコン業界で洗浄システムの効率を判断するために用いられる一般的試験基準は、事前に故意に窒化シリコン粒子で汚染させたウエハを洗浄することである。通常の手順はTENCOR 6200など市販の計器を用いて洗浄の前後の粒子数を数えることである。洗浄の良好度は、除去された粒子数を最初に試験ウエハ上に置いた全粒子数で割った比として定義される除去効率（RE%）によって定量化できる。SC-1洗浄浴でシリコン・ウエハから粒子（即ち、欠陥）を除去する能力

は、温度、化学薬品濃度、ウエハの浸没時間などのプロセス・パラメータに依存する。通常、浴の攻撃性が強いほど（高温でまたはpHを付与する化学組成を用いて、あるいはその両方による）、RE%は高くなるが、通常はそのウエハの粗面度が増大する。洗浄効率はまた、洗浄装置の設計にも本来的に依存し、その際に浴に配給可能なメガソニック出力が非常に重要である。

【0025】本発明において、一般にガス濃度の制御とともに、他の非反応性ガスを使用すると、洗浄効率が高まることが判明した。「非反応性ガス」とは典型的な洗浄条件下で洗浄される材料と反応しないガスを意味する。したがって、同じ気体材料が、その使用状況に応じて、反応性にも非反応性にも分類されることがある。例えば、酸素は末端水素をもつシリコン表面と接触するときは反応性ガスであるが、大抵の酸化物表面と接触するときは非反応性として分類される。

【0026】有用な非反応性ガスには、窒素、アルゴン、クリプトンおよびキセノン、二酸化炭素および窒素酸化物（弱酸性pHおよび若干の酸化活性は問題でない）、低分子量炭化水素（例えばCH₄、C₂H₆）、低分子量完全フッ素化炭化水素（例えばCF₄）、低分子量エーテル（例えばCH₃OCH₃）、および低分子量フッ素化エーテル類が含まれる。

【0027】本発明の実施において見られる音波処理された溶液中に溶解した各種のガスの洗浄効率は、いくつかのファクタに依存する。

(i) 各音波サイクルでの気泡の発生と成長

(ii) 生成した気泡の数と大きさ

(iii) 液／気遷移表面における表面張力の低下またはpH変化あるいはその両方の顕著な局所効果の可能性

【0028】気泡の形成（キャビテーションおよび整流拡散として知られているプロセスによる）は、液体中で音波によって誘導される周期的圧力変化によって支配される。局所圧力が水圧以下に低下すると、ガスの溶解性はそれとともに低下する。核形成部位、例えば小さい粒子が存在する場合、気泡の形成によって局所的過飽和は軽減される。この気泡は、音波サイクルの後半の間に液体によって（部または全部）再吸収される可能性がある。したがって、気泡形成の可能性はメガソニック装置によって生じる圧力変動の振幅に、したがってメガソニック出力に依存する。より重要なことであるが、気泡の形成はまた、いわゆるキャビテーションおよび整流拡散の閾値を決める液体の諸特性にも依存する。この点に関して重要な液体の特性には以下のものが含まれる。

(i) 溶解ガスの相対飽和度（飽和よりも非常に低い場合、気泡の形成は困難で、形成された気泡はより激しく破裂し損傷を生じ易い）

(ii) ガスの絶対溶解度（溶解度が低いと、飽和に近くても利用できるガス容積が小さいため、少しの気泡が発生しない。気泡サイズは、比較的大きな粒子を追い出

す際に重要となり得るが、溶解ガスが溶けやすいときにも、多分より大きくなる。）

(iii) 温度（高温ほど気泡が形成しやすい。）

(iv) 表面張力（表面張力が高いほど気泡が形成しやすい）

(v) 固体汚染物質（溶液がきれいなほど気泡は形成しにくい。ウエハ洗浄に用いられる溶液は通常はマイクロフィルタで濾過されていることに留意されたい）

【0029】ガスの飽和度と溶解度が不十分であって

10 も、メガソニック出力をより多く使用することで、ある程度は補償できる。しかし、超音波洗浄の実験によれば、一定の出力限界を越えると、ウエハ表面の損傷が発生し始める。このような訳で、本発明者らの理論付けによれば、溶解ガスの組成は、音ルミネッセンス（ウエハ表面を損傷すると考えられるのと同じ空洞崩壊機構によって発生する）の形で放出されるエネルギーの量に関係し、したがって所与のシステムに対するメガソニック出力の許容限界に影響を与える可能性がある。

【0030】高溶解性ガスを使用する際のもう一つ考慮点は、気泡の界面での媒体の物理的特性の局所変動である。例えば、アンモニアやジメチルエーテルなどの溶質は、気泡が再吸収されるとき局所的に大きな表面張力の低下を引き起こす。これが粒子を追い出すのを助けると考えられる。同様の効果は、アンモニアまたはジメチルエーテルよりも溶解し難いが酸素や窒素よりもはるかに溶解しやすいCO₂やN₂Oなどのガスでも重要である。また洗浄溶液のpHは塩基性（アンモニア、メチルアミン等）および酸性（CO₂等）のガスを使用して調整することができる。経済的および環境上の理由によって、

20 上述のガスのうち大部分のものは周囲大気との接触を最小限に抑え、大部分のガスの再循環を可能にする密閉系または準密閉系にて使用するのが最適であるが、CO₂や稀ガス（例えばアルゴン）は望むならば再循環せずに使用することもできる。

【0031】ガス化は大量供給システムまたは使用地点で実施できる。後者の場合、共通の供給源からの精製水を用いて、異なるガスを、あるいは同じガスを異なる濃度で、異なるプロセスまたはプロセス・ステップに使用できるという利点がある。水または洗浄溶液に溶解しているガスの量は、損傷の発生を最小限に抑えながらメガソニック洗浄を最適にするように制御しなければならない。特に、ガス濃度は、プロセス温度（あるいはそれ以下）で溶液が飽和されないような値にすべきである。

【0032】大部分の非反応性ガスについて、簡単なオンライン溶解度監視装置はないので、ガス濃度を正しい範囲に保つ容易な方法は、2つの供給源からの水を混合することである。一方の水供給ラインは真空脱気水を供給し、他方はガスで飽和した水を供給する。2つの供給水は使用地点で混合される。水を脱気するのに必要な装置は水にガスを飽和させるのに必要な装置よりも複雑

なので、中央供給水を真空脱氣し、使用地点で一定量の脱氣水をガス飽和させるのが好ましい手順である。こうすると2つの供給水を使用地点で任意の割合で混合でき、2つの値の間のどんなガス濃度にすることもできる。

【0033】所望の量の溶解ガスを含む水を得るためのもう一つの方法は、部分脱氣または真空脱氣に続いて制御された再ガス化を行うことである。これはガス濃度の連続監視が容易なとき、例えばCO₂や酸素のなどのガスの場合に選択できる方法である。

【0034】本発明は次の非限定的な実施例を参考すればよりよく理解できる。

【0035】

【実施例】洗浄浴が周囲環境にはほとんど曝されないCFM Technologies製の「密閉」槽ウエハ洗浄装置中で実験を実施した。濃過酸化水素、濃水酸化アンモニウムおよび脱イオン水を下表1に示した割合で混合してSC-1洗*

試験	T (°C)	H ₂ O/H ₂ O ₂ /NH ₄ OH(体積比)	ガス(飽和%)	R E %
1	45	40:2:1	50	70-94
2	45	40:2:1	100	99+
3	65	40:2:1	50	85-98
4	65	40:2:1	100	99+
5	22	80:3:2	100	98
6	23	240:3:1	100	98

【0038】試験1のR E %を試験2のそれと比較することによって、メガソニック洗浄に十分な溶解ガスがないとき、欠陥を除去する能力が著しく妨げられることが判る。試験3と4はさらに、より高い洗浄温度を使用してより攻撃性の強い化学薬品による洗浄を実施したものであるが、この結果を実証している。これに対して、実験2のように十分な溶解ガスがある、より「攻撃性の低い」化学洗浄は「より攻撃的な」化学洗浄を用いた試験3よりも成績が悪かった。試験5と6は、洗浄溶液の温度を著しく下げ、化学薬品濃度を大幅に希釈しても、溶解ガスのレベルがメガソニック洗浄に十分ならば洗浄効率は許容レベルに保ち得ることを示す。

【0039】本発明の上記の実施例は、溶液の主要な成分である脱イオン水の処理に焦点を置いた薄い洗浄水溶液に焦点を合わせたものであるが、例えばHFーグリセロール、硫酸—過酸化物混合物など、水が主成分でないときでも同様の考察が適用できることを理解されたい。

【0040】これまでの議論は主にシリコン・ウエハの洗浄を対象とするものであったが、本発明の有用性はこの特定の応用例に限定されるものではない。精密な部品、例えば電荷結合デバイス、液晶ディスプレイ、光学系および光学電子系の洗浄が必要な多くの他の製造分野では、粒子除去と洗浄化学に同様の関心がある。

【0041】まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

【0042】(1) ガスを含む洗浄溶液を提供するステ

*淨浴を用意した。混合前に脱イオン水をまずW. L. Gore & Associates, Inc. 製の脱気装置に通した。この脱気装置は基本的にガス透過性膜であり、脱イオン水を真空あるいは約1気圧の窒素雰囲気から分離した。真空にした場合、脱イオン水中の溶解ガスの量は飽和の約50%と推定され、その代わりに脱気装置に窒素雰囲気を与えたときに飽和値は100%であった。

【0036】SC-1洗浄に続いて脱イオン水による洗浄および乾燥ステップを実施した。これらの研究のため10を行ったすべての実験で、SC-1浴へのウエハの浸漬時間は一定に保った。SC-1プロセス・パラメータと脱気装置からの推定飽和度を試験ウエハからの窒化シリコン粒子のRE%と並べて表示した。表示したRE%値の範囲は、この試験で行った何回かの実験で観察された範囲を示す。

【0037】

【表1】

ップと、プロセス温度で前記洗浄溶液中で基板を洗浄するステップとを含み、前記洗浄溶液が前記ガスで部分的に飽和されていることを特徴とする、超小型電子回路デバイスのメガソニック支援洗浄の有効性を制御する方法。

30 (2) 前記部分飽和が飽和の60%—98%の範囲であることを特徴とする、上記(1)に記載の方法。

(3) 前記洗浄溶液が水を含み、前記洗浄溶液中のガス濃度がウエハ洗浄に先立って前記水中のガス濃度を変えることによって制御されることを特徴とする、上記(1)に記載の方法。

(4) 前記ガス濃度の制御が、水供給源から得られた水を真空脱氣するステップと、前記部分飽和に影響を与えるようにウエハ洗浄に先立って適量のガスを前記真空脱氣水に加えるステップとを含むことを特徴とする、上記(3)に記載の方法。

(5) 前記ガス濃度制御が、ウエハ洗浄に先立って、第1および第2の水供給入力を提供するステップを含み、前記第1供給入力が真空脱氣水の供給源となり、前記第2の水供給入力が少なくとも部分的にガスで飽和した水の供給源となり、さらに前記プロセス温度において前記洗浄溶液中で使用される前記ガス濃度レベルを有する水を得るのに有効な比率で前記第1と第2の2つの供給入力からの水を混合するステップを含むことを特徴とする、上記(3)に記載の方法。

50 (6) 前記第2の供給ユニットから得られた前記ガス飽

11

和水が、前記真空脱気水のうちの、ガス含有量を増加させるのに有効な再ガス化を受ける部分を含むことを特徴とする、上記(5)に記載の方法。

(7) 前記洗净溶液が体積比でそれぞれ10:1:1から1,000:2:1の脱イオンH₂O/H₂O₂/NH₄OHを含むことを特徴とする、上記(1)に記載の方法。

(8) 前記洗净溶液が体積比でそれぞれ10:0:1から1,000:1:1の脱イオンH₂O/H₂O₂/HC1を含むことを特徴とする、上記(1)に記載の方法。

(9) 前記基板が半導体ウエハを含むことを特徴とす

12

る、上記(1)に記載の方法。

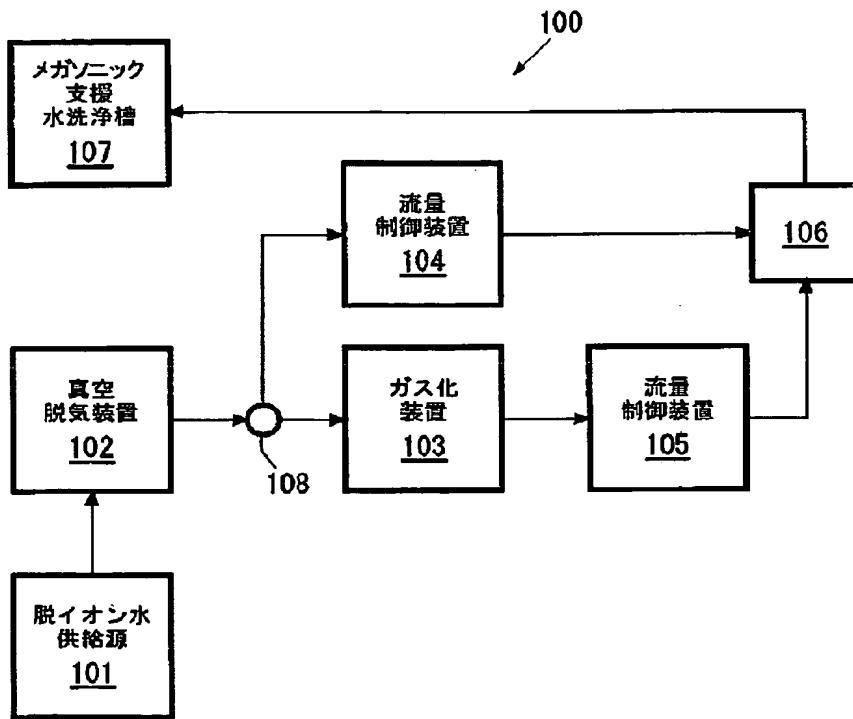
【図面の簡単な説明】

【図1】ウエハ洗净溶液のガス含有量を制御する手段を有するウエハ洗净システムのブロック図である。

【符号の説明】

101	脱イオン水供給源
102	真空脱気装置
103	ガス化装置
104	流量制御装置
105	流量制御装置
106	
107	メガソニック支援水洗净槽
108	
100	

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 スザン・コーラン
アメリカ合衆国78731 テキサス州パーク
ビュー・サークル 7601
(72) 発明者 エマニエル・アイ・クーパー^一
アメリカ合衆国10463 ニューヨーク州ブ
ロンクスピリセード・アベニュー 2575
アパートメント8エイ

(72) 発明者 クラウス・ペナー
ドイツ01458 オーテンドルフ=オクリッ
ラ アホレンシュトラーゼ 60
(72) 発明者 デーヴィッド・エル・ラス
アメリカ合衆国12592 ニューヨーク州ス
トームヴィル リッター・ロード 14
(72) 発明者 カマレシュ・ケイ・スリヴァスター
アメリカ合衆国12590 ニューヨーク州ワ
ッピングガーズ・フォールズ シーク・ロー
ド 163

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.